



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 13 186 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 100 13 186.7
⑳ Anmeldetag: 17. 3. 2000
㉑ Offenlegungstag: 20. 9. 2001

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 G 18/09
C 08 G 18/72
C 08 G 18/83
C 09 D 167/00
C 09 J 175/00
C 08 J 9/00

DE 100 13 186 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Bruchmann, Bernd, Dr., 67251 Freinsheim, DE;
Renz, Hans, Dr., 67149 Meckenheim, DE; Königer,
Rainer, Dr., 63329 Egelsbach, DE; Ehe, Ulrike, 67245
Lambsheim, DE; Treuling, Ulrich, Dr., 64625
Bensheim, DE; Müller-Mall, Rudolf, Dr., 67141
Neuhofen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Polyisocyanate
- ⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, umfassend
- (i) Herstellen eines Additionsproduktes (A), das eine mit Isocyanat reaktive Gruppe und eine Isocyanatgruppe enthält, durch Umsetzen eines
 - (a) Diisocyanats I mit
 - (b) Verbindungen mit zwei mit Isocyanat reaktiven Gruppen, wobei mindestens eine der Komponenten (a) oder (b) funktionelle Gruppen mit gegenüber den funktionellen Gruppen der anderen Komponente unterschiedlicher Reaktivität aufweist,
 - (ii) gegebenenfalls intermolekulare Additionsreaktion des Additionsproduktes (A) zu einem Polyadditionsprodukt (P), das eine mit Isocyanat reaktive Gruppe und eine Isocyanatgruppe enthält und
 - (iii) Umsetzen des Additionsproduktes (A) und/oder des Polyadditionsproduktes (P) mit einem Di- oder Polyisocyanat II, wobei Diisocyanat I und Di- oder Polyisocyanat II verschieden sind.

DE 100 13 186 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyisocyanate auf Basis von zwei verschiedenen Di- bzw. Di- oder Polyisocyanaten, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Im allgemeinen können Polyisocyanate u. a. als Bausteine zur Polyurethanherstellung, z. B. zur Herstellung von Lacken, Überzügen, Klebstoffen, Dichtmassen, Gießelastomeren oder Schaumstoffen technisch vorteilhaft eingesetzt werden.

Polyisocyanate auf Basis von unterschiedlichen Diisocyanaten oder Diisocyanaten und Polyisocyanaten können für vorstehend genannte Zwecke besonders vorteilhaft verwendet werden, sie sind jedoch kommerziell nur eingeschränkt verfügbar.

So beschreibt EP-A-755 954 die Cotrimerisierung von Toluylendiisocyanat (TDI) und Hexamethyldiisocyanat (HDI), um ein Isocyanatgruppen enthaltendes Polyisocyanat-Gemisch für die Herstellung von Polyurethan-Lacken zu erhalten. Dieses Produkt soll die positiven Eigenschaften der beiden Isocyanate in PU-Lacksystemen, hohe Reaktivität und Härte des aromatischen Isocyanats und Lichtstabilität und Chemikalienresistenz des aliphatischen Isocyanats, vereinen. Aufgrund der großen Reaktivitätsunterschiede der aromatisch und der aliphatisch gebundenen NCO-Gruppen der Edukte wird hier jedoch ein sehr uneinheitliches Produktgemisch erhalten, das hauptsächlich aus den Homotrimerisaten des Toluylendiisocyanats und des Hexamethyldiisocyanats und nur zu geringen Anteilen aus deren Cotrimerisaten besteht. Die Reaktion wird nur bis zu einem Teilsatz gefahren, nicht abreagierte Diisocyanate werden anschließend destillativ im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

EP-A-47452 beschreibt die Mischtrimerisierung von Hexamethyldiisocyanat und Isophorondiisocyanat (IPDI). Da die Reaktivitäten der NCO-Gruppen von HDI und IPDI nicht sehr unterschiedlich sind, gelingt hier die Cotrimerisierung, es wird jedoch ein Oligomeren-Gemisch mit statistischer HDI/IPDI-Produktverteilung erhalten. Nach der Reaktion wird auch hier nicht umgesetztes Diisocyanat per Vakuumdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Polyisocyanate bereitzustellen, die aufgrund ihres definierten Aufbaus vorteilhafte Eigenschaften, wie hohe Reaktivität, geringe Viskosität und gute Löslichkeit, in sich vereinen und die verfahrenstechnisch einfach, d. h. möglichst ohne destillative Aufarbeitung, hergestellt werden können, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Polyisocyanate.

Die Aufgabe konnte erfindungsgemäß gelöst werden, indem ein Additionsprodukt (A) und/oder ein Polyadditionsprodukt (P), das durch Umsetzung eines Diisocyanats I mit einer mit Isocyanat reaktiven Verbindung erhältlich ist und eine mit Isocyanat reaktive Gruppe und eine Isocyanatgruppe aufweist, mit einem Di- oder Polyisocyanat II, wobei das Di- oder Polyisocyanat II von Diisocyanat I verschieden ist, umgesetzt wird.

Ein Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, umfassend

- (i) Herstellen eines Additionsproduktes (A), das eine mit Isocyanat reaktive Gruppe und eine Isocyanatgruppe enthält, durch Umsetzen eines
 - (a) Diisocyanats I mit
 - (b) Verbindungen mit zwei mit Isocyanat reaktiven Gruppen, wobei mindestens eine der Komponenten (a) oder (b) funktionelle Gruppen mit gegenüber den funktionellen Gruppen der anderen Komponente unterschiedlicher Reaktivität auf-

weist,

(ii) gegebenenfalls intermolekulare Additionsreaktion des Additionsproduktes (A) zu einem Polyadditionsprodukt (P), das eine mit Isocyanat reaktive Gruppe und eine Isocyanatgruppe enthält und

(iii) Umsetzen des Additionsproduktes (A) und/oder des Polyadditionsproduktes (P) mit einem Di- oder Polyisocyanat II, wobei Diisocyanat I und Di- oder Polyisocyanat II verschieden sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die nach diesem Verfahren hergestellten Polyisocyanate.

Ein Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyisocyanate als Bausteine zur Herstellung von Lacken, Überzügen, Klebstoffen, Dichtmassen, Gießelastomeren oder Schaumstoffen und Polyadditionsprodukte, erhältlich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polyisocyanate.

Als Diisocyanate I kommen die aus dem Stand der Technik bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Isocyanate in Frage. Bevorzugte Diisocyanate I sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, 4,4'-Methylenbis(cyclohexyl)-diisocyanat, Xylyldiisocyanat, Tetramethylxylyldiisocyanat, Dodecyldiisocyanat, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Lysinalkylesterdiisocyanat, wobei Alkyl für C₁ bis C₁₀ steht, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat oder 1,4-Diisocyanatocyclohexan.

Besonders bevorzugt sind Diisocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität, wie 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2-Butyl-2-ethylpentamethyldiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexyldiisocyanat, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexyldiisocyanat, 1,4-Diisocyanato-4-methylpentan, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat und 4-Methylcyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI).

Weiterhin sind Diisocyanate besonders bevorzugt, deren NCO-Gruppen zunächst gleich reaktiv sind, bei denen sich jedoch durch Erstaddition eines Alkohols oder Amins an einer NCO-Gruppe ein Reaktivitätsabfall bei der zweiten NCO-Gruppe induzieren läßt. Beispiele dafür sind Isocyanate, deren NCO-Gruppen über ein delokalisiertes Elektronensystem gekoppelt sind, z. B. 1,3- und 1,4-Phenyldiisocyanat, 1,5-Naphthyldiisocyanat, Diphenyldiisocyanat, Tolidindiisocyanat oder 2,6-Toluylendiisocyanat.

Als Di- und Polyisocyanate II kommen alle aus dem Stand der Technik bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Isocyanate in Frage. Neben den oben genannten Di- und Polyisocyanaten können weiterhin beispielsweise Oligo- oder Polyisocyanate verwendet werden, die sich aus den genannten Diisocyanaten oder deren Mischungen durch Verknüpfung mittels Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretdion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Oxadiazinon- oder Iminooxadiazindion-Strukturen herstellen lassen.

Als Di- und Polyisocyanate II werden besonders bevorzugt verwendet 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanaten und oligomeren Diphenylmethandiisocyanaten (Polymer-MDI), 1,3- und 1,4-Phenyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Isocyanurat-, Uretdion-, Urethan- oder Allophanatgruppen aufweisende Oligomere aus Isophorondiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Isocyanurat-, Uretdion-, Urethan-, Allophanat-, Iminooxadiazindion- oder Biuretdiisocyanatgruppen aufweisende Oligomere aus Hexamethyldiisocyanat, 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethyldiisocyanat, Urethan-, Allophanat-, Car-

bodiimid- oder Uretonimgruppen aufweisende Oligomere aus MDI oder Urethan-, Allophanat-, Carbodiimid- oder Uretonimgruppen aufweisende Oligomere aus TDI.

Im allgemeinen weisen die eingesetzten Di- und Polyisocyanate II eine mittlere Funktionalität von mindestens 2, insbesondere 2 bis 8 auf. In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Di- oder Polyisocyanate II Isocyanate mit einer mittleren Funktionalität von mehr als 2, bevorzugt 2,1 bis 5 verwendet.

Sowohl für die Diisocyanate I als auch für die Di- und Polyisocyanate II können auch Mischungen der genannten Isocyanate verwendet werden.

Die bei der Herstellung des Additionsproduktes (A) verwendeten Verbindungen (b) mit zwei mit Isocyanat reaktiven Gruppen sind aus Verbindungen ausgewählt, die Hydroxylgruppen, Mercaptogruppen oder Aminogruppen aufweisen. Bevorzugt sind Hydroxylgruppen und Aminogruppen.

Ebenfalls können zur Herstellung des Additionsproduktes (A) Verbindungen (b) mit zwei mit Isocyanat reaktiven Gruppen verwendet werden, die aus den oben genannten funktionellen Gruppen oder Gemischen davon ausgewählt sind und deren funktionelle Gruppen gegenüber NCO-Gruppen eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen. Bevorzugt sind dabei Verbindungen mit einer primären und einer sekundären oder tertiären Hydroxylgruppe, einer Hydroxylgruppe und einer Mercaptogruppe oder einer Hydroxylgruppe und einer Aminogruppe im Molekül, da die Reaktivität der Aminogruppe gegenüber der Hydroxylgruppe bei der Umsetzung mit Isocyanat deutlich höher ist.

Weiterhin bevorzugt sind mit Isocyanat reaktive Verbindungen, deren mit Isocyanat reaktive funktionellen Gruppen zunächst gleich reaktiv sind, bei denen sich jedoch durch Addition mindestens eines Isocyanates ein Reaktivitätsabfall, bedingt durch sterische oder elektronische Einflüsse, bei der zweiten mit Isocyanat reaktiven Gruppe induzieren läßt.

Beispiele für (b) Verbindungen mit zwei mit Isocyanat reaktiven Gruppen sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,5-Pentandiol, Hexandiol, Propan-1,2-dithiol, Butan-1,2-dithiol, Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Ethylen-diamin, Toluylendiamin, Isophorondiamin, Cysteamin, Ethanolamin, N-Methylethanolamin, Propanolamin, Isopropanolamin, 2-(Butylamino)ethanol, 2-(Cyclohexylamino)ethanol, 2-Amino-1-butanol, 2-(2'-Aminoethoxy)ethanol oder höhere Alkoxylierungsprodukte des Ammoniaks, 4-Hydroxypiperidin, 1-Hydroxyethylpiperazin, Aminopropanthiol oder difunktionelle Polyether- oder Polyesterole. Dabei sind 1,2-Propandiol, 1,2- und 1,3-Butandiol, Ethanolamin, Propanolamin, Mercaptoethanol, 4-Hydroxypiperidin und 1-Hydroxyethylpiperazin besonders bevorzugt.

Weiterhin sind auch Mischungen der genannten Verbindungen einsetzbar.

Bei der Herstellung des Additionsproduktes (A) ist es notwendig, das Verhältnis von Diisocyanat I zu (b) Verbindungen mit zwei mit Isocyanat reaktiven Gruppen äquimolar einzustellen, so dass das resultierende Additionsprodukt (A) eine mit Isocyanat reaktive Gruppe und eine freie NCO-Gruppen enthält.

Die Umsetzung zum Additionsprodukt (A) findet üblicherweise bei einer Temperatur von -20 bis 120°C, bevorzugt bei -15 bis 100°C statt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Diisocyanat I vorgelegt und die Verbindung (b) zugegeben. Die Additionsprodukte (A) sind üblicherweise nicht über einen längeren Zeitraum stabil und werden daher bevorzugt anschließend mit dem Di- oder Polyisocyanat II umgesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann das Additionsprodukt (A) durch eine intermolekulare Additionsreaktion des Additionsproduktes (A) in ein Polyadditionsprodukt (P) überführt werden. Hierbei addiert sich die mit Isocyanat reaktive Gruppe des Additionsproduktes (A) an die Isocyanatgruppe eines weiteren Additionsproduktes (A). Die Anzahl der Additionsprodukte (A), die sich zu einem Polyadditionsprodukt (P) addieren, ist im allgemeinen nicht beschränkt. Aus praktischen Gesichtspunkten wird üblicherweise die Additionsreaktion abgebrochen, bevor das Polyadditionsprodukt (P), z. B. aufgrund eines zu hohen Molekulargewichts oder aus sterischen Gründen, nachteilige Eigenschaften, wie beispielsweise eine zu hohe Viskosität oder eine zu schlechte Löslichkeit, aufweist.

Die resultierenden Polyadditionsprodukte (P) weisen eine mit Isocyanat reaktive Gruppe und eine Isocyanatgruppe auf.

Die intermolekulare Polyadditionsreaktion eines Additionsproduktes (A) zu einem Polyadditionsprodukt (P) kann üblicherweise in situ nach Beendigung der Reaktion zu dem Additionsprodukt (A) durch eine Temperaturerhöhung durchgeführt werden.

Weiterhin kann auch ein geeigneter Katalysator oder ein geeignetes Katalysatorgemisch zugegeben werden. Geeignete Katalysatoren sind im allgemeinen Verbindungen, die Urethan-Reaktionen katalysieren, zum Beispiel Amine, Ammoniumverbindungen, Aluminium-, Zinn-, Titan-, Zirkon- oder Wismut-organische Verbindungen.

Beispielsweise können genannt werden Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU), Titan-tetrabutylat, Dibutylzinn-dilaurat, Zirkon-acetylacetonat oder Gemische davon.

Die Zugabe des Katalysators erfolgt im allgemeinen in einer Menge von 50 bis 10000, bevorzugt von 100 bis 5000 Gew. ppm bezogen auf die Menge des eingesetzten Isocyanats.

Ferner ist es auch möglich, sowohl durch Zugabe eines geeigneten Katalysators, als auch durch Wahl einer geeigneten Temperatur die intermolekulare Polyadditionsreaktion zu steuern.

Zum Abbruch der intermolekularen Polyadditionsreaktion gibt es verschiedene Möglichkeiten. Beispielsweise kann die Temperatur auf einen Bereich abgesenkt werden, in dem die Additionsreaktion zum Stillstand kommt und das Additionsprodukt (A) oder das Polyadditionsprodukt (P) lagerstabil ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird, sobald aufgrund der intermolekularen Additionsreaktion des Additionsproduktes (A) ein Polyadditionsprodukt (P) mit gewünschtem Polyadditionsgrad vorliegt, dem Polyadditionsprodukt (P) zum Abbruch der Polyadditionsreaktion ein Di- oder Polyisocyanat II zugegeben.

Durch Umsetzung des Polyadditionsproduktes (P) mit dem Di- oder Polyisocyanat II erhält man die erfindungsgemäßen Polyisocyanate.

Alternativ kann das Di- oder Polyisocyanat II auch zu einem Additionsprodukt (A) gegeben werden, das noch nicht in einer intermolekularen Additionsreaktion zu einem Polyadditionsprodukt (P) umgesetzt wurde.

Es ist jedoch zumeist technisch vorteilhaft, die intermolekulare Additionsreaktion zumindest in geringem Umfang durchzuführen, da gegebenenfalls im Additionsprodukt (A) noch geringe Mengen an nicht umgesetztem Diisocyanat I als Verunreinigung enthalten sein können und diese Verunreinigungen dann durch die intermolekulare Polyadditionsreaktion in das Polyadditionsprodukt (P) eingebaut werden können.

Die Umsetzung des Diisocyanats I mit (b) Verbindungen

mit zwei mit Isocyanat reaktiven Gruppen erfolgt im allgemeinen äquimolar. Weiterhin ist es möglich, die mit Isocyanat reaktiven Komponente (b) im geringen molaren Überschuss einzusetzen, um eine möglichst vollständige Reaktion des Diisocyanates I zu erwirken. Vorteilhaft ist bei beiden Verfahrensweisen, daß so eine eventuell aufwendige Abtrennung nicht umgesetzten Diisocyanates I entfällt.

Bei der Umsetzung des Additionsproduktes (A) und/oder des Polyadditionsproduktes (P) mit dem Di- oder Polyisocyanat II wird üblicherweise mindestens eine Isocyanatgruppe des Di- oder Polyisocyanats II mit der mit Isocyanat reaktiven Gruppe des Additionsproduktes (A) und/oder des Polyadditionsproduktes (P) zur Reaktion gebracht. In einer bevorzugten Ausführungsform werden mindestens 10%, insbesondere mindestens 40% und besonders bevorzugt 50–100% der freien Isocyanatgruppen des Di- oder Polyisocyanats II mit einer entsprechenden Anzahl an Äquivalenten eines Additionsproduktes (A) und/oder Polyadditionsproduktes (P) zu dem erfindungsgemäßen Polyisocyanat umgesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform wird zuerst eine Isocyanatgruppe eines Di- oder Polyisocyanats II mit einem Additionsprodukt (A1) oder einem Polyadditionsprodukt (P1) umgesetzt, anschließend wird mindestens eine weitere Isocyanatgruppe des Di- oder Polyisocyanats II mit einem Additionsprodukt (A2) oder einem Polyadditionsprodukt (P2) umgesetzt, wobei die Additionsprodukte (A1) und (A2) bzw. die Polyadditionsprodukte (P1) und (P2) nicht identisch sind. Für diese Ausführungsform wird vorzugsweise ein Di- oder Polyisocyanat II verwendet, das Isocyanatgruppen mit unterschiedlicher Reaktivität gegenüber den mit Isocyanat reaktiven Gruppen der Komponenten (A) und/oder (P) aufweist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanate erfolgt zumeist in Lösungsmitteln. Dabei können im allgemeinen alle Lösungsmittel verwendet werden, die gegenüber den jeweiligen Edukten inert sind. Bevorzugt werden organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel Diethylether, Tetrahydrofuran, Aceton, Butanon-2, Methylisobutylketon, Essigester, Butylacetat, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, Xylol, Methoxyethylacetat, Methoxypropylacetat, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Solventnaphtha.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanate erfolgt zumeist in einem Druckbereich von 2 mbar bis 20 bar, bevorzugt bei Normaldruck, in Reaktoren oder Reaktorkaskaden, die im Batchbetrieb, halbkontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden.

Durch die vorgenannte Einstellung der Reaktionsbedingungen und gegebenenfalls durch die Wahl des geeigneten Lösemittels können die erfindungsgemäßen Produkte nach der Herstellung ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Polyisocyanate können bei Bedarf auch hydrophobiert, hydrophiliert oder umfunktionalisiert werden. Dazu können die NCO-terminierten Produkte z. B. mit Fettalkoholen, Fettaminen, Hydroxycarbonsäuren, Hydroxysulfonsäuren, Aminosäuren oder Acrylatgruppen enthaltenden Monoalkoholen, wie Hydroxyethylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat umgesetzt oder teilumgesetzt werden.

Die Isocyanatgruppen der erfindungsgemäßen Polyisocyanate können auch in verkappter Form vorliegen. Als Verkappungsmittel für NCO-Gruppen eignen sich zum Beispiel Oxime, Phenole, Imidazole, Triazole, Pyrazole, Pyrazolinone, Diketopiperazine, Caprolactam, Malonsäureester oder Verbindungen, wie sie genannt sind in den Veröffentlichungen von Z. W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3 (1975), 73–99 und

Prog. Org. Coat. 9 (1981), 3–28 sowie in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XIV/2, 61 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

Im Rahmen dieser Erfindung ist es möglich, die gewünschten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyisocyanate durch gezielte Wahl der entsprechenden Edukte, insbesondere der Diisocyanate I bzw. Di- oder Polyisocyanate II, zu erhalten. So ist es mit den Polyisocyanaten der vorliegenden Erfindung beispielsweise möglich, positive Eigenschaften von üblichen aromatischen Isocyanaten mit positiven Eigenschaften von üblichen aliphatischen Isocyanaten zu verbinden oder auch die positiven Eigenschaften von üblichen aliphatischen Isocyanaten mit den positiven Eigenschaften von üblichen cycloaliphatischen Isocyanaten zu kombinieren.

Wird beispielsweise ein erfindungsgemäßes Polyisocyanat auf Basis von HDI-Isocyanurat-Oligomer als Di- oder Polyisocyanat II und TDI als Diisocyanat I hergestellt, so kann dieses Polyisocyanat-Molekül je nach Wahl der Menge des Isocyanats II sowohl aromatische als auch aliphatische NCO-Gruppen aufweisen, die sich in ihrer Reaktivität deutlich unterscheiden. Diese unterschiedlichen NCO-Reaktivitäten innerhalb eines Polyisocyanat-Moleküls können dann technisch vorteilhaft genutzt werden.

Wird beispielsweise ein erfindungsgemäßes Polyisocyanat auf Basis von HDI-Isocyanurat-Oligomer als Di- oder Polyisocyanat II und IPDI als Diisocyanat I hergestellt, so weist ein mit Hilfe dieses Polyisocyanats hergestellter PU-Lack sowohl Eigenschaften wie Elastizität und Flexibilität als auch Eigenschaften wie Härte, Kratzbeständigkeit und Chemikalienresistenz auf.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in seiner Wirtschaftlichkeit. Sowohl die Umsetzung von Diisocyanat I zu einem Additionsprodukt (A) und/oder Polyadditionsprodukt (P) als auch die Reaktion von (A) oder (P) mit einem Di- oder Polyisocyanat II zu einem erfindungsgemäßen Polyisocyanat kann in einer Reaktionsvorrichtung und ohne Destillationsschritt erfolgen, was technisch und wirtschaftlich vorteilhaft ist.

Die vorliegende Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung eines Additionsproduktes (A) aus IPDI und Ethanolamin mit einer mittleren OH- und NCO-Funktionalität von 1.

1000 g IPDI wurden in 270 g Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und unter Stickstoffbedeckung auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden unter gutem Rühren innerhalb 10 min 270 g Ethanolamin, gelöst in 1000 g DMAc, zugegeben und die Reaktionsmischung bei 0°C noch 30 min gerührt. Nach dieser Zeit wies das Reaktionsprodukt eines NCO-Gehaltes von 7,4 Gew.-% und eine mittlere Funktionalität bezüglich NCO von 1 und bezüglich OH von 1 auf.

Beispiel 2

Herstellung eines Polyadditionsproduktes (P) aus IPDI und Ethanolamin mit einem Polymerisationsgrad von 3 und einer mittleren OH- und NCO-Funktionalität von 1.

1000 g IPDI wurden in 270 g Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und unter Stickstoffbedeckung auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden unter gutem Rühren innerhalb 10 min 270 g Ethanolamin, gelöst in 1000 g DMAc, zugegeben und die Reaktionsmischung bei 0°C noch 30 min

gerührt. Das Produktgemisch wurde anschließend auf 60°C erwärmt und 200 mg Dibutylzinn-dilaurat (DBTL) zugegeben. Der NCO-Gehalt der Mischung nahm mit dem Aufbau der Molmasse kontinuierlich ab. Bei einem NCO-Gehalt von 2,4 Gew.-% wies das Produkt einen mittleren Polymerisationsgrad von 3 und eine mittlere Funktionalität bezüglich NCO von 1 und bezüglich OH von 1 auf.

Beispiel 3

Herstellung eines Additionsproduktes (A) aus IPDI und 1,3-Butandiol mit einer mittleren OH- und NCO-Funktionalität von 1.

1000 g IPDI wurden unter Stickstoffbedeckung in 1000 g Butylacetat bei Raumtemperatur (23°C) gelöst. 200 mg Dibutylzinn-dilaurat wurden zugesetzt und anschließend wurde unter starkem Rühren innerhalb 20 min eine Mischung aus 405 g 1,3-Butandiol und 405 g Butylacetat zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei einem NCO-Gehalt von 6,7 Gew.-% wies das Reaktionsprodukt eine mittlere Funktionalität bezüglich NCO von 1 und bezüglich OH von 1 auf.

Beispiel 4

Herstellung eines Polyadditionsproduktes (P) aus TDI und Ethanolamin mit einem Polymerisationsgrad von 7 und einer mittleren OH- und NCO-Funktionalität von 1.

174 g (1 mol) TDI wurden in 522 g getrocknetem Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und auf -15°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 61 g (1 mol) Ethanolamin, gelöst in 183 g getrocknetem DMAc, unter gutem Rühren innerhalb 1 h zugetropft. Das Produktgemisch wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur (23°C) erwärmt, während der NCO-Gehalt der Mischung mit dem Aufbau der Molmasse kontinuierlich abnahm. Bei einem NCO-Gehalt von 0,64% wies das Reaktionsprodukt einen mittleren Polymerisationsgrad von 7 und eine mittlere Funktionalität bezüglich OH und NCO von 1 auf.

Beispiel 5

Herstellung eines Polyisocyanats aus IPDI, Ethanolamin und HDI-Polyisocyanat mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 3,7.

Dem Additionsprodukt (A) aus Beispiel 1 wurden direkt nach der Herstellung 1700 g BASONAT HI 100, gelöst in 1700 g DMAc, und 400 mg Dibutylzinn-dilaurat zugesetzt, die Mischung auf 40°C erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Endprodukt wies einen NCO-Gehalt von 6,0 Gew.-% und eine Viskosität von 170 mPas, gemessen bei 25°C, auf. Die mittlere Molmasse des Polyisocyanats betrug 1457 g/mol, die mittlere Funktionalität betrug 3,7.

BASONAT® HI 100, BASF: HDI-Polyisocyanat, Viskosität ca. 3200 mPas, Festgehalt = 100%, NCO-Gehalt = 22 Gew.-%.

Beispiel 6

Herstellung eines Polyisocyanats aus IPDI, 1,3-Butandiol und HDI-Polyisocyanat mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 3,7.

Dem Additionsprodukt (A) aus Beispiel 3 wurden direkt nach der Herstellung 1720 g BASONAT HI 100, gelöst in 1720 g Butylacetat, zugesetzt, die Mischung auf 60°C erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Endprodukt wies einen NCO-Gehalt von 6,0 Gew.-% und eine Vis-

kosität von 63 mPas, gemessen bei 25°C, auf. Die mittlere Molmasse des Polyisocyanats betrug 1544 g/mol, die mittlere Funktionalität betrug 3,7.

Beispiel 7

Herstellung eines Polyisocyanats aus IPDI, 1,3-Butandiol und Polymer-MDI mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 2,5.

Dem Additionsprodukt (A) aus Beispiel 3 wurden direkt nach der Herstellung 1240 g LUPRANAT M 20 W, gelöst in 1240 g Butylacetat, und 0,2 g Dibutylzinn-dilaurat zugesetzt, die Mischung auf 60°C erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Endprodukt wies einen NCO-Gehalt von 7,0 Gew.-% und eine Viskosität von 45 mPas, gemessen bei 25°C, auf. Die mittlere Molmasse des Polyisocyanats betrug 905 g/mol, die mittlere Funktionalität betrug 2,5.

LUPRANAT® M 20 W, BASF: Polymer-MDI, Viskosität ca. 200 mPas (25°C), Festgehalt = 100%, NCO-Gehalt = 31 Gew.-%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, umfassend

(i) Herstellen eines Additionsproduktes (A), das eine mit Isocyanat reaktive Gruppe und eine Isocyanatgruppe enthält, durch Umsetzen eines

(a) Diisocyanats I mit

(b) Verbindungen mit zwei mit Isocyanat reaktiven Gruppen,

wobei mindestens eine der Komponenten (a) oder (b) funktionelle Gruppen mit gegenüber den funktionellen Gruppen der anderen Komponente unterschiedlicher Reaktivität aufweist,

(ii) gegebenenfalls intermolekulare Additionsreaktion des Additionsproduktes (A) zu einem Polyadditionsprodukt (P), das eine mit Isocyanat reaktive Gruppe und eine Isocyanatgruppe enthält und (iii) Umsetzen des Additionsproduktes (A) und/oder des Polyadditionsproduktes (P) mit einem Di- oder Polyisocyanat II, wobei Diisocyanat I und Di- oder Polyisocyanat II verschieden sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Diisocyanat I Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dodecyldiisocyanat, 1,3- und 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Xylylen-diisocyanat, Tetramethylxylyldiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder ein Gemisch daraus verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Diisocyanat I ein Isocyanat mit zwei Isocyanatgruppen unterschiedlicher Reaktivität bei Erst- und Zweitaddition ist und aus 2,4-Toluyldiisocyanat, 2,6-Toluyldiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenyldiisocyanat, 1,5-Naphthyldiisocyanat, Tolidindiisocyanat, Diphenyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Butyl-2-ethylpentamethylen-diisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexyldiisocyanat, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexyldiisocyanat, 1,4-Diisocyanato-4-methylpentan, 4-Methylcyclohexan-1,3-diisocyanat, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat oder aus deren Mischungen ausgewählt ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Di- oder Polyisocyanat II aus 2,4-Toluyldiisocyanat, 2,6-Toluyldiisocya-

nat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und höherkernigen Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (Polymer-MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat, Tolidindiisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, Diphenyldiisocyanat, Tetramethylenendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat, Dodecyldiisocyanat, Lysinalkylesterdiisocyanat, wobei Alkyl für C₁ bis C₁₀ steht, Isophorondiisocyanat, 2-Methylpentamethylenendiisocyanat, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methyl-1-isocyanatocyclohexan, 2-Butyl-2-ethylpentamethylenendiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 2- oder 4-Methylcyclohexan-1,3-diisocyanat, 4,4'- und 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)-diisocyanat, 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylenendiisocyanat, Triisocyanatoluol und Oligo- oder Polyisocyanaten aus den genannten Isocyanaten, die durch Verknüpfung mittels Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretidion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Oxadiazintrion- oder Iminooxadiazindion-Strukturen hergestellt werden, oder aus den Mischungen der genannten Isocyanate ausgewählt ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Di- oder Polyisocyanat II eine mittlere Funktionalität von mehr als 2, vorzugsweise zwischen 2,1 und 5 aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Umsetzung des Additionsproduktes (A) und/oder des Polyadditionsproduktes (P) mit dem Di- oder Polyisocyanat II das Verhältnis von Isocyanatgruppen des Di- oder Polyisocyanats II zu den mit Isocyanat reaktiven Gruppen des Additionsproduktes (A) oder des Polyadditionsproduktes (P) so gewählt wird, daß mindestens 10%, vorzugsweise mindestens 40% der NCO-Gruppen des Di- oder Polyisocyanats II umgesetzt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die mit Isocyanat reaktiven Gruppen der Komponente (b) aus einer Hydroxylgruppe, einer Mercaptogruppe, einer Aminogruppe oder einem Gemisch davon ausgewählt sind.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als (b) Verbindungen mit zwei mit Isocyanat reaktiven Gruppen 1,2-Propandiol, 1,2- und 1,3-Butandiol, Ethanolamin, Propanolamin, Mercaptoethanol, 4-Hydroxypiperidin und 1-Hydroxyethylpiperazin verwendet wird.

9. Polyisocyanate, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Polyisocyanate, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanate sowohl aliphatisch als auch aromatisch gebundene Isocyanatgruppen aufweisen.

11. Verwendung der Polyisocyanate nach Anspruch 9 oder 10 zur Herstellung von Lacken, Überzügen, Klebstoffen, Dichtmassen, Gießelastomeren und/oder Schaumstoffen.

12. Polyadditionsprodukte, erhältlich unter Verwendung von Polyisocyanaten nach Anspruch 9 oder 10.